



1714

PATENT APPLICATION
Mo6620
LeA 33,591

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICATION OF)
THOMAS ECKEL ET AL) GROUP NO.: 1714
)
SERIAL NUMBER: 09/937,470) EXAMINER: P.A. SZEKELY
)
FILED: SEPTEMBER 25, 2001)
)
TITLE: FLAME-RESISTANT, IMPACT-)
RESISTANT MODIFIED)
POLYCARBONATE MOLDING)
AND EXTRUSION MASSES)
)
U.S. PATENT NUMBER: 6,727,301)
)
DATE ISSUED: APRIL 27, 2004)

LETTER

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed are copies of documents recently brought to the Patentees attention
to be placed with the prosecution history of the subject patent.

US 5,272,193	Bayer Aktiengesellschaft (Bel. to corresp. to JP 05-214231)	12/21/93
US 6,512,077 B1	Asahi Kasei Kabushiki Kaisha (Bel. to corresp. to WO 00/58402)	01/28/03
US 6,569,930 B1	Bayer Aktiengesellschaft (Bel. to corresp. to WO 99/07782)	05/27/03
US 2003/0158305 A1	Oppedahl and Larson LLP (Bel. to corresp. to JP 11-310695)	08/21/03
JP 2000-38501	Cheil Hapsum Corp., S. Korea (Abstract attached)	02/08/00
JP 9-100405	Asahi Chemical Industry, Co., Ltd (Abstract attached)	04/15/97

It is believed that these documents may be of interest to any member of the general public examining the subject file.

Respectfully submitted,

By


John E. Mrozinski, Jr.
Attorney for Patentees
Reg. No. 46,179

Bayer MaterialScience LLC
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741
(412) 777-3024
FACSIMILE PHONE NUMBER:
(412) 777-3902
s:\bsh\jem1039wrapper

Answer 1:

Bibliographic Information

Fire-, impact-, stress crack-, and juicing-resistant thermoplastic polycarbonate compositions with good thermal stability and processability. Im, Jong-Kil; Kwon, Bun-Hwan; Chang, Bok-nam. (Cheil Hapsum Corp., S. Korea). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2000), 12 pp. CODEN: JKXXAF JP 2000038501 A 20000208 Patent written in Japanese. Application: JP 98-264532 19980918. Priority: KR 98-28430 19980714. CAN 132:138204 AN 2000:89397 CAPLUS (Copyright (C) 2008 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2000038501	A	20000208	JP 1998-264532	19980918
KR 2000008555	A	20000207	KR 1998-28430	19980714

Priority Application

KR 1998-28430 A 19980714

Abstract

The compns., useful for housing elec. or electronic devices, etc., contain 45-95 parts (A) halogen-free thermoplastic polycarbonates, 1-50 parts (B) graft copolymers prep'd. by grafting monomer mixts. of 50-95 parts (B-1) styrene (whose ring may be substituted with halogen or Me), α -methylstyrene, and/or C1-8 alkyl (meth)acrylates and 5-50 parts (B-2) (meth)acrylonitrile, C1-8 alkyl (meth)acrylates, maleic anhydride, N-C1-4 alkylmaleimide, and/or N-phenylmaleimide onto 5-95 parts butadiene rubber, acrylic rubber, ethylene-propylene rubber, styrene-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, isoprene rubber, EPDM rubber, polyorganosiloxane-poly[alkyl (meth)acrylate] composite rubbers with glass transition temp. \leq 10°, 0.5-50 parts (C) (mixts. of) vinyl copolymers prep'd. from 50-95 parts monomers of (B-1) and 5-50 parts monomers of (B-2), 0.5-20 parts (based on 100 parts of total A, B, and C) (D) mixts. of 5-100% R1OP(:O)(OR2)O[R3OP(:O)(OR4)O]mR5 [R1, R2, R4, R5 = (alkyl-substituted) C6-20 aryl; R3 = bisphenol-A derivs.; m = 0.1-3] and 0-95% [RC6H4O]nP(:O)[OPh]3-n (R = tert-Bu, iso-Pr, iso-Bu, isoamyl, tert-amyl; n = 0-3), and 0.05-5 parts (based on 100 parts of total of A, B, and C) (E) fluorinated polyolefins with av. particle size 0.05-1000 μ m and d. 2.0-2.3 g/cm3. Thus, an injection molding contg. bisphenol A polycarbonate (Mw 20,000) 65, ABS graft copolymer 7.7, 30:70 acrylonitrile-styrene copolymer 15, bisphenol A-di-Ph phosphate adduct 12, Teflon 7A-J (fluorinated polyolefin) 0.3 part, antioxidant, and heat stabilizer showed good fire resistance (UL 94) V-0.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-38501

(P2000-38501A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl.
 C 08 L 69/00
 C 08 K 5/523
 C 08 L 25/08
 33/06
 33/20

識別記号

F I
 C 08 L 69/00
 C 08 K 5/523
 C 08 L 25/08
 33/06
 33/20

テマコード(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-264532
 (22)出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)
 (31)優先権主張番号 28430/1998
 (32)優先日 平成10年7月14日(1998.7.14)
 (33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 591092914
 第一毛織株式会社
 大韓民国慶尚北道龜尾市工園洞290番地
 (72)発明者 林 鍾▲吉▼
 大韓民國京畿道水原市八達區梅灘3洞 新
 梅灘アパート132-205
 (72)発明者 権 ▲盆▼煥
 大韓民國ソウル市永登浦區汝矣島洞 銀河
 アパートD-1105
 (74)代理人 100086324
 弁理士 小野 信夫

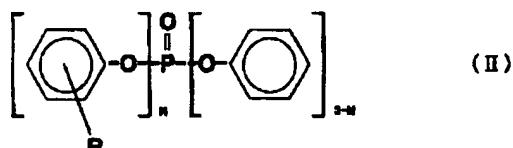
最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃性熱可塑性樹脂組成物

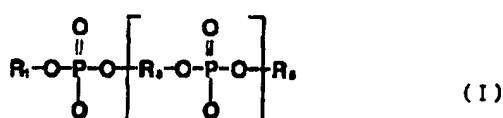
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 従来の難燃剤配合時の欠点を解消し、ジウシング現象の発生が無く、熱安定性も優秀で、難燃性、衝撃強度、耐熱性、作業性及び外観等の物性バランスが優秀な熱可塑性樹脂。

【解決手段】 (A) 热可塑性ポリカーボネート樹脂、(B) スチレン系あるいは(メタ)アクリル酸エステル類エステルと、(メタ)アクリロニトリル、C₁~C₈ (メタ)アクリル酸エステル類、無水マレイン酸、またはN-置換マレイミドとの単量体混合物を、T_g-10°C以下の合成ゴム系ポリマーにグラフト重合して得たグラフト共重合体、(C) (B)の単量体の共重合体、(D)式(I)、(II)の焼成化合物の混合物、(E)フッ化ポリオレフィン系樹脂粒を含有する。

R₃はビスフェノール-A誘導体、Mは0:1~3)

(Rはアルキル基、Nは0~3)

(R₁、R₂、R₄、R₅はC₆~C₂₀アリール基、

【特許請求の範囲】

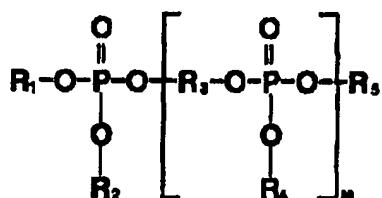
【請求項1】 次の成分、(A) 45～95重量部の、ハロゲンを含まない熱可塑性ポリカーボネート樹脂、(B) (B-1)

(B-1. 1)スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン又はメチル環-置換スチレン、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物50～95重量部と(B-1. 2)アクリロニトリル、メタクリルロニトリル、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類、無水マレイン酸、 C_1-C_4 アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物5～50重量部とからなる5～95重量部の単体量混合物を(B-2)ガラス転移温度が-10℃以下であり、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン/プロピレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレーン-ブロピレン-ジエンの三員共重合体(E PDM)ゴム、ポリオルガノシロキサン/ポリアルキル(メタ)アクリレ

ートゴム複合体から選ばれた一種又はこれらの混合物であるポリマー5～95重量部にグラフト重合して得た1～50重量部のグラフト共重合体、(C)(C-1)スチレン、 α -メチルスチレン、環-置換スチレン、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物50～95重量部と(C-2)アクリロニトリル、メタクリルロニトリル、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類、無水マレイン酸、 C_1-C_4 アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物5～50重量部とを共重合して得られた0.5～50重量部のビニル系共重合体又は共重合体の混合物、(D)その含量が構成成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.5～20重量部である(D-1)及び(D-2)を含む燐系化合物の混合物、

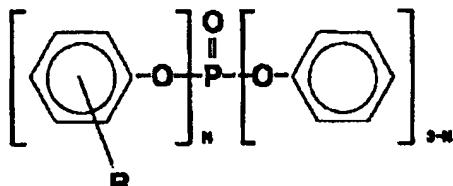
(D-1)5～100重量%の下記一般式(I)

【化1】



(I)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立して同一又は異なる C_6-C_{20} アリール又はアルキル置換された C_6-C_{20} アリール基を示し、 R_3 はビスフェノール-A誘導体を示し、Mは0.1～3の数を示す)で



(II)

(式中、Rはt-ブチル、イソプロピル、イソブチル、イソアミル、

t-アミル等のアルキル基を示し、Nは0又は1乃至3の整数を示す)で表される单量体型リン酸エステル及び

(E)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.05～5重量部である平均粒径が0.05～100.0 μmであり、密度が2.0～2.3 g/cm³であるフッ化ポリオレフィン系樹脂の各成分を必須成分として含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記成分(D-1)と(D-2)の重量比が10:90乃至90:10であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記成分の(D-1)の R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_5 がフェニル基であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記成分(D-1)がビスフェノール-Aより誘導されたビスフェノール-Aジフェニルホスフェートであることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記成分(D-2)が0～20重量%のトリ(アルキルフェニル)ホスフェート(N=3)、0～50重量%のジ(アルキルフェニル)モノフェニルホスフェート(N=2)、0～60重量%のジフェニルモノ(アルキルフェニル)ホスフェート(N=1)、及び0～100重量%のトリフェニルホスフェート(N=0)からなるアルキル置換モノホスフェートの混合物であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記成分(D-2)のRがt-ブチル基であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性

樹脂組成物。

【請求項7】 前記成分(D-2)のRがイソプロピル基であることを特徴とする請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 更に無機物添加剤、ガラス繊維、炭素繊維、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、顔料、染料、滑剤及び離型剤、充填剤、核剤および帯電防止剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含有することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 次の成分(A)45~95重量部の熱可塑性ポリカーボネート樹脂、(B)2~40重量部のスチレンとアクリロニトリル単量体を架橋ブタジエンゴムにグラフト重合させたグラフト共重合体、(C)1~40重量部のスチレン/アクリロニトリル共重合体、

(D)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して2~20重量部である(D-1)及び(D-2)を含む燐系化合物の混合物

(D-1)(D)に対して5~100重量%のビスフェノール-Aジフェニルホスフェート、

(D-2)(D)に対して95~0重量%のトリフェニルホスフェート及び(E)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.05~5重量部のテトラフルオロエチレン樹脂で構成されることを特徴とするストレスクラック抵抗性と熱安定性が優れた請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 次の成分(A)45~95重量部の熱可塑性ポリカーボネート樹脂、(B)2~40重量部のスチレンとアクリロニトリル単量体を架橋ブタジエンゴムにグラフト重合させたグラフト共重合体、(C)1~40重量部のスチレン/アクリロニトリル共重合体、

(D)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して2~20重量部である(D-1)及び(D-2)を含む燐系化合物の混合物

(D-1)(D)に対して10~90重量%のビスフェノールAジフェニルホスフェート、

(D-2)(D)に対して90~10重量%のトリフェニルホスフェート及び(E)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.05~5重量部のテトラフルオロエチレン樹脂からなることを特徴とするストレスクラック抵抗性と熱安定性が優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 50~90重量部の(A)、3~30重量部の(B)、2~30重量部の(C)、3~18重量部の(D)及び0.1~2.0重量部の(E)からなることを特徴とする請求項10記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気、電子製品のハウジングに用いることができる熱安定性とストレス・ク

ラック(stress crack; 応力割れ)抵抗性が優れたポリカーボネート系熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ポリカーボネート樹脂、ゴム変性グラフト共重合体、ビニル系共重合体、特定の燐系オリゴマー化合物、フッ化ポリオレフィン及び単量体形燐系化合物からなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は透明性、機械的強度及び耐熱性が優れており、電気、電子製品及び自動車部品など多くの用途に用いられている。しかし、ポリカーボネート樹脂は加工性が良くない欠点があるため、これを改善する手段として他の種類の樹脂とブレンド(blend)して使用している。例えば、ポリカーボネート/スチレン含有共重合体のブレンドが高いノッチ衝撃強度を保持しながら、加工性も向上させた樹脂混合物として使用されている。

【0003】更に、このポリカーボネート樹脂組成物は通常コンピュータのハウジング又は他の事務器具の如く熱を発散させる大型射出物に適用されるので、難燃性と高い機械的強度を保持することが必須である。このような樹脂組成物に難燃性を附与する為に、従来ハロゲン系難燃剤とアンチモン化合物が使用されていた。米国特許第4,983,658号と4,883,835号にはハロゲン含有化合物を難燃剤として使用した例が開示されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を使用する場合、燃焼の際、発生するガスが人体に有害性を与えるために、ハロゲン系難燃剤を含有しない樹脂に対する需要が最近急増している。

【0004】ハロゲン系難燃剤を使用せず、難燃性を附与する為の技術として、現在最も普遍的に使用されるものは燐酸エステル系難燃剤を用いることである。米国特許第4,248,976号にはスチレン重合体と共に重合体、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート樹脂及びポリフェニレンオキシドのような芳香族重合体に、(a)燐系化合物と、(b)次の式

【化3】

(式中、Rは芳香族複素環基を示し、Xは脱離基を示し、nは2以上を示す)で表される化合物の混合物を使用した難燃性組成物が開示されている。

【0005】しかし、燐系化合物を難燃剤として使用する場合には燃焼の際に火花の滴下現象が発生するという問題点がある。

【0006】米国特許第4,692,488号には非ハロゲン芳香族ポリカーボネート樹脂、非ハロゲンSAN(スチレン-アクリロニトリル)共重合体、非ハロゲン燐系化合物、テトラフルオロエチレン重合体及び少量のABS共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。米国特許第4,692,488号のようにポリカーボネート(PC)/ABSブレンド樹脂組成物に難燃

性を附与する為に燐系化合物とフッ化アルカン重合体を使用すれば、燃焼の時、発生する火花の滴下現象を防止することができるが、この樹脂組成物においては難燃剤が成形途中に成形物の表面へ移動して表面クラック、即ち、「ジウシング(juicing)」現象が発生する問題点がある。

【0007】米国特許第5,030,675号には、芳香族ポリカーボネート樹脂、ABS共重合体樹脂及びポリアルキレンテレフタレート樹脂とモノホスフェート及びフッ化ポリオレフィンからなる難燃性樹脂組成物が開示されている。しかし、前記組成物はストレス・クラック抵抗性が多少向上されるが、耐衝撃性が低下し、また高温での加工時、熱安定性が急に低下する欠点がある。

【0008】燐酸エステルオリゴマーも又難燃剤として使用され得ることが知られており、特開昭59-202,240号にはこの化合物を製造する方法が開示されている。又この化合物のポリアミト又はポリカーボネート樹脂の難燃剤に使用され得ることが開示されている。しかし前記の特許公報においては、燐酸エステルオリゴマーを使用した時、ストレス・クラック抵抗性が改善されることについては記載されていない。

【0009】米国特許第5,204,394号には、芳香族ポリカーボネート樹脂、スチレン含有共重合体又はグラフト共重合体及び燐酸エステルオリゴマーから構成された難燃性樹脂組成物が開示されている。米国特許第5,061,745号では芳香族ポリカーボネート樹脂、ABSグラフト共重合体、共重合体及び単量体燐酸エステルから構成された難燃性樹脂組成物が開示されている。前記の特許において使用される燐系化合物の代表的なものは、トリアリールホスフェートと燐酸エステルオリゴマーである。芳香族ポリカーボネート樹脂、ABSグラフト共重合体及びビニル系共重合体で構成された難燃性樹脂組成物からのストレス・クラック抵抗性は主に難燃剤の揮発性、即ち難燃剤の分子量とポリカーボネート樹脂の難燃剤間の相溶性により決定される。トリアリールホスフェートを難燃剤として使用する場合には、成形中に生じる難燃剤の揮発の為に難燃剤が成形品の表面に薄層(laminac)を形成する「ジウシング」現象が発生することになる。逆に燐酸エステルオリゴマーを使用する場合には、難燃剤の揮発によるジウシング現象は多少減少するが、難燃剤とポリカーボネート樹脂の間に相溶性が悪ければ難燃剤が成形品の表面に移動して表面クラックが発生することになる。また、燐酸エステルオリゴマーの熱分解による樹脂組成物の熱安定性低下のために、射出物の表面に黒線(black stripe)が発生する問題が生じる。

【0010】米国特許第5,672,645号においては芳香族ポリカーボネート樹脂、ビニル系共重合体、グラフト共重合体、単量体形燐酸エステルとオリゴマー形燐酸エステルの混合物及びフッ化ポリオレフィンから構成

された難燃性PC/ABS樹脂組成物が開示されている。この特許ではオリゴマー形燐酸エステルとしてレゾルシノール又はヒドロキノン誘導体を使用しているが、これらレゾルシノール又はヒドロキノンから誘導されたオリゴマー形燐系難燃剤とポリカーボネート樹脂との相溶性が悪い為に、樹脂組成物の衝撃強度が低下する問題点がある。又相溶性の低下的ために難燃剤が成形時に成形物の表面に移動して表面クラック問題を起こす恐れがあり、レゾルシノール又はヒドロキノン誘導オリゴマー形燐系難燃剤の熱分解のため射出物の表面に黒線が発生することになる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題およびそのための手段】本発明者達は従来の問題点を解決する為に鋭意研究し検討した結果、ポリカーボネート樹脂、ゴム変性グラフト共重合体、ビニル系共重合体、ビスフェノールAから誘導された燐系オリゴマー化合物、フッ化ポリオレフィン及び選択的に単量体形燐系化合物で構成された新しい熱可塑性樹脂組成物はジウシング現象発生が無く、熱安定性も優秀で、難燃性、衝撃強度、耐熱性、作業性及び外観等の物性バランス(balance)が優秀なことを見出し、本発明を完成するに至った。

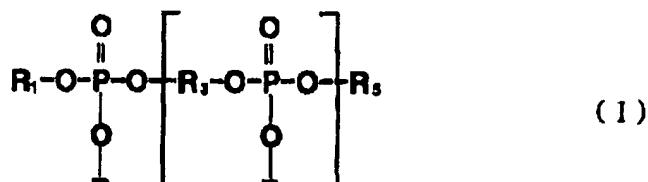
【0012】即ち、本発明の目的はポリカーボネート樹脂、ゴム変性グラフト共重合体、ビニル系共重合体、ビスフェノールAから誘導された特定燐系オリゴマー化合物、フッ化ポリオレフィン及び選択的に単量体形燐系化合物で構成されたストレス・クラック抵抗性と熱安定性の優秀な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は難燃性、衝撃強度、耐熱性、作業性及び外観等の物性バランスが優秀な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0013】従って、本発明の熱可塑性樹脂組成物は次の成分、(A)45~95重量部の、ハロゲンを含まない熱可塑性ポリカーボネート樹脂、(B)(B-1)(B-1.1)スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン又はメチル環-置換スチレン、C₁~C₈メタクリル酸アルキルエステル類、C₁~C₈アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物50~95重量部と(B-1.2)アクリロニトリル、メタクリルニトリル、C₁~C₈メタクリル酸アルキルエステル類、C₁~C₈アクリル酸アルキルエステル類、無水マレイン酸、C₁~C₄アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物5~50重量部とからなる5~95重量部の単量体混合物を(B-2)ガラス転移温度が-10°C以下であり、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン/プロピレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンの三員共重合体(EPDPM)ゴム、ポリオルガノシロキサン/ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム複合体から選ばれた一種又はこれらの混合物で

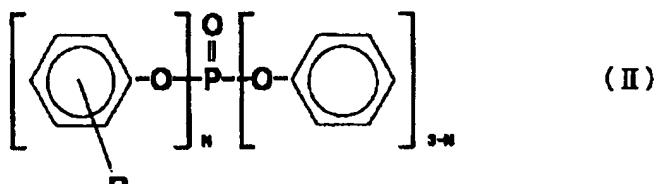
あるポリマー5~95重量部にグラフト重合して得た1~50重量部のグラフト共重合体、(C)(C-1)ステレン、 α -メチルスチレン、環一置換スチレン、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物50~95重量部と(C-2)アクリロニトリル、メタクリルニトリル、 C_1-C_8 メタクリル酸アルキルエステル類、 C_1-C_8 アクリル酸アルキルエステル類、無水マレイ

ン酸、 C_1-C_4 アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物5~50重量部とを共重合して得られた0.5~50重量部のビニル系共重合体又は共重合体の混合物、(D)その含量が構成成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.5~20重量部である(D-1)及び(D-2)を含む燐系化合物の混合物、(D-1)5~100重量%の下記一般式(I)

【化4】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立して同一又は異なる C_6-C_{20} アリール又はアルキル置換された C_6-C_{20} アリール基を示し、 R_3 はビスフェノール-A誘導体を示し、Mは0.1~3の数を示す)で



(式中、Rはt-ブチル、イソプロピル、イソブチル、イソアミル、t-アミル等のアルキル基を示し、Nは0又は1乃至3の整数を示す)で表されるリン酸エステル及び(E)成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.05~5重量部である平均粒径が0.05~1000μmであり、密度が2.0~2.3g/cm³であるフッ化ポリオレフィン系樹脂の各成分を必須成分として含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物である。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の熱可塑性樹脂組成物の各成分たる(A)ポリカーボネート樹脂、(B)ゴ

ム表されるオリゴマー形燐酸エ斯特ル化合物、(D-2)0~95重量%の下記一般式(II)

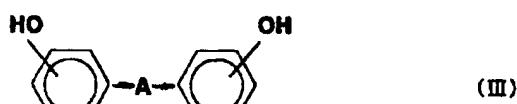
【化5】

ム変性グラフト共重合体、(C)ビニル系共重合体、(D-1)燐酸エ斯特ルオリゴマー(D-2)単量体形燐酸エ斯特ル混合物及び(E)フッ化ポリオレフィン系樹脂に対して詳細に説明する。

【0015】(A)ポリカーボネート樹脂

本発明の樹脂組成物の製造に使用される成分(A)である芳香族ポリカーボネート樹脂に一般的に下記一般式(III)で表されるジフェノール類をホスゲン、ハログンホルマート又は炭酸ジエステルと反応させることによって製造することができる。

【化6】



(式中、Aは単結合、 C_1-C_5 のアルキレン、 C_2-C_5 のアルキリデン、 C_5-C_6 のシクロアルキリデン、-S-又は SO_2- を示す)

【0016】前記一般式(III)のジフェノールの具体的な例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、2,4-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2-ビースー(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、2,2-ビースー(3,5-ジクロロ-4-

-ヒドロキシフェニル)-ブロパン等を挙げることができる。これらの中、2,2-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、2,2-ビースー(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、1,1-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンが好ましい。より好ましくて工業的に最も多く使用される芳香族ポリカーボネートはビスフェノール-A、すなわち2,2-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパンである。

【0017】本発明の樹脂組成物の製造に使用される適当なポリカーボネート(A)としては重量平均分子量

(M_w, 例えば超遠心法または光スカッタリング法により測定される) が 10,000 ~ 200,000 なるものを挙げられ、15,000 ~ 80,000 のものが特に好みしい。

【0018】本発明の樹脂組成物の製造に使用されるポリカーボネート(A)としては、分枝状のものであっても良く、好みしくは重合に使用されるジフェノール全量に対し 0.05 ~ 2 モル% のトリー又はこれ以上の多官能化合物、例えば 3 個又はそれ以上のフェノール基を有する化合物を添加して製造することができる。

【0019】本発明の樹脂組成物の製造に使用される好みしいポリカーボネートとしては、ホモポリカーボネットとコポリカーボネットの両者が例示される。成分

(A) は、上記の熱可塑性ポリカーボネットのブレンド形態であってもよい。

【0020】ポリカーボネート(A)は、その一部または全部をエステル前駆体(precursor)、例えば、二官能性カルボン酸を重合反応させ得られた芳香族ポリエスチルカーボネット樹脂で代替することも可能である。

【0021】(B) グラフト共重合体

本発明の樹脂組成物の製造に使用されるグラフト共重合体(B)はモノマー単位(B-1)にモノマー単位(B-2)を反応させることにより調製される。

【0022】(B-1) (B) に対して 5 ~ 95 重量部の、(B-1.1) スチレン、α-メチルスチレン、ハログン又はメチル環-置換スチレン、C₁-C₈ メタクリル酸アルキルエステル類、C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物 50 ~ 95 重量部と、(B-1.2) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、C₁-C₈ メタクリル酸アルキルエステル、C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル、無水マレイン酸、C₁-C₄ アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物 5 ~ 50 重量部との混合物(B-2) 5 ~ 95 重量部の、ガラス転移温度が -10°C 以下であり、ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン/プロピレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン単量体三員共重合体(E PDM)ゴム、ポリオルガノシロキサン/ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム複合体からなる群より選ばれた 1 種、又は 2 種以上

【0023】前記の C₁-C₂ メタクリル酸アルキルエステル類又は C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル類は各々メタクリル酸又はアクリル酸のエステル類であり、1 ~ 8 個の炭素原子を含む一価アルコールである。これらの具体例としては、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル又はメタクリル酸プロピルエステルを挙げられ、このうち、メタクリル酸メチルエステルが特に好みしい。

【0024】グラフト共重合体(B)の好みしい例としてはブタジエンゴム、アクリルゴム、又はスチレン/ブ

タジエンゴムにスチレン、アクリロニトリル及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を単独又は混合物の形態でグラフト共重合体したものが挙げられる。特に好みしいグラフト共重合体(B)は ABS 共重合体である。

【0025】前記ゴム(B-2)の粒径は衝撃強度及び成形表面を向上する為に 0.05 ~ 4 μm のものを使用することが好みしい。

【0026】前記のグラフト共重合体の製造は、この分野における通常の方法により行うことができ、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、又は塊状重合法中のいずれかの方法であっても良い。好みしい製造方法としては、ゴム質重合体の存在下で前記の芳香族ビニル系単量体を投入する重合開始剤を使用して乳化重合又は塊状重合させることである。

【0027】(C) ビニル系共重合体

本発明の樹脂組成物の製造に使用されるビニル系共重合体(C)としては、(C-1) スチレン、α-メチルスチレン、環-置換スチレン、C₁-C₈ メタクリル酸アルキルエステル類、C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル類又はこれらの混合物 50 ~ 95 重量部と(C-2) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、C₁-C₈ メタクリル酸アルキルエステル類、C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル類、無水マレイン酸、C₁-C₄ アルキル又はフェニルN-置換マレイミド又はこれらの混合物 5 ~ 50 重量部とを共重合して得たビニル系共重合体又はこれら共重合体の混合物が挙げられる。

【0028】前記の C₁-C₈ メタクリル酸アルキルエステル類又は C₁-C₈ アクリル酸アルキルエステル類は各々メタクリル酸又はアクリル酸のエステル類であり 1 ~ 8 個の炭素原子を有する一価アルコールである。此等の具体例としてはメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル又はメタクリル酸プロピルエステルを挙げることができ、これらのうち、メタクリル酸メチルエステルが特に好みしい。

【0029】本発明の樹脂組成物の製造に使用される熱可塑性ビニル系共重合体(C)は、しばしばグラフト共重合体(B)の製造の際に副産物として生成され得るものであり、特に少量のゴム質重合体に過量のビニル系単量体をグラフトさせる場合、より多量に生成する。本発明の樹脂組成物の製造に使用される共重合体(C)の含量にはグラフト共重合体(B)の副産物を含むしない。本発明の樹脂組成物の製造に使用される共重合体(C)は熱可塑性樹脂であり、ゴムを含むしない。

【0030】好みしい共重合体(C)としてはメタクリル酸メチルエステルと(メタ)アクリル酸メチルエステルを用いるフリーラジカル重合、特に乳化重合、懸濁重合、溶液重合、又は塊状重合によって製造されたものを挙げることができる。

【0031】他の好みしい共重合体(C)としてはスチ

レンとアクリロニトリルおよび所望によりメタクリル酸メチルエステルから、 α -メチルスチレンとアクリロニトリルおよび所望によりメタクリル酸メチルエステルから、またはスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルおよび所望によりメタクリル酸メチルエステルから製造されたものを挙げることができる。

【0032】構成成分(C)のうち、スチレン/アクリロニトリル共重合体はそれ自体公知であり、例えばフリーラジカル重合、特に乳化重合、懸濁重合、溶液重合、又は塊状重合にて製造される。好ましい構成成分(C)としては、分子量M_w(重量平均、光スカッタリングまたはセッティング(settling)により測定)が15,000~200,000のものを挙げができる。

【0033】本発明の樹脂組成物の製造に使用される他の好ましい共重合体(C)としては、スチレンと無水マレイン酸のモノマーを連続塊状重合法または溶液重合法で不完全に変換させたランダム共重合物を挙げができる。

【0034】好ましいランダムスチレン-無水マレイン酸共重合体の2成分の組成比は広い範囲で変化させることができる。望ましい無水マレイン酸の含量は5~25

重量%である。共重合体(C)であるスチレン/無水マレイン酸共重合体の分子量(数平均分子量、M_n)もまた広い範囲のものが使用されるが、数平均分子量が60,000~200,000、固有粘度が0.3~0.9であるものを使用するのが好ましい。

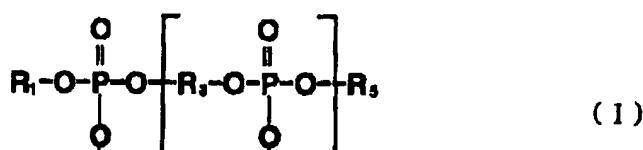
【0035】本発明の樹脂組成物の製造に使用されるビニル系共重合体(C)の製造に使用されるスチレン単量体は、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン及び α -メチルスチレンの如く環置換されたスチレン系単量体で代替することができる。前記本発明の樹脂組成物の製造に使用されるビニル系共重合体(C)は単独又はこれらの2種以上の混合物形態でも使用される。

【0036】(D-1) オリゴマー形磷酸エステル化合物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃剤としてオリゴマー形磷酸エステル(D-1)と単量体形磷酸エステル混合物(D-2)の2種の混合物を使用する。

【0037】成分(D-1)は下記一般式(I)で表されるオリゴマー形磷酸エステル化合物である。

【化7】



(式中、R₁、R₂、R₄、R₅はそれぞれ同一又は異なってC₆-C₂₀アリール又はアルキル置換されたC₆-C₂₀アリール基であり、R₃はビスフェノールA誘導体であり、Mは0.1から3の値を示す。)

【0038】前記一般式の化合物はオリゴマー形磷酸エステルである。即ち、本発明の樹脂組成物の製造に使用される難燃剤構成成分(D-1)は、式(I)においてMの値が0.1~3であるオリゴマー形磷酸エステルである。

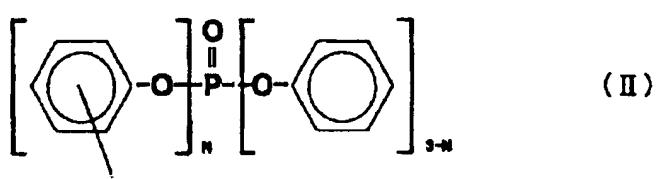
【0039】ビスフェノール-Aから誘導されたオリゴマー形磷酸エステルを難燃剤に使用すると、レゾルシノ

ール又はヒドロキノンから誘導されたオリゴマー形磷酸エステルを使用する時よりもポリカーボネート樹脂との相溶性が向上し、熱安定性が優れ、樹脂組成物のストレス・クラック抵抗性、衝撃強度、難燃性及び熱安定性が優秀になる。

【0040】(D-2) 单量体形磷酸エステル混合物

本発明の樹脂組成物の製造に使用される構成成分(D-2)は下記の一般式(II)で表される单量体形磷酸エステル化合物の混合物である。

【化8】



(式中、Rはt-ブチル、イソプロピル、イソブチル、イソアミル、t-アミル等のアルキル基であり、Nは0又は1乃至3までの整数を示す)

【0041】好ましくは、構成成分(D-2)は0~20重量%のトリ(アルキルフェニル)ホスフェート(N=3)、0~50重量%のジ(アルキルフェニル)モノ

フェニルホスフェート(N=2)、0~60重量%のジフェニルモノ(アルキルフェニル)ホスフェート(N=1)、および0~100重量%のトリフェニルホスフェート(N=0)で構成されるアルキル置換モノホスフェートの混合物である。

【0042】好ましい置換基Rとしては、t-ブチルと

イソプロピルを挙げることができ、より好ましくはt-ブチルである。また、t-ブチルフェニルホスフェートの混合物とイソプロピルフェニルホスフェートの混合物を併用することも好ましい。

【0043】本発明の熱可塑性樹脂組成物は難燃剤として(D-1)と(D-2)を併用される。(D-1)と(D-2)の重量比は、要求される性質の目的に従って広い範囲にて変化させ得る。好ましくは5～100重量%の(D-1)と95～0重量%の(D-2)を使用することが好ましく、10～90重量%の(D-1)と90～100重量%の(D-2)を使用することがより好ましい。

【0044】(E) フッ化ポリオレフィン系樹脂

本発明の熱可塑性樹脂組成物にはフッ化ポリオレフィン系樹脂(E)が使用される。フッ化ポリオレフィン系樹脂(E)の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げられる。これらは単独でも、また互いに異なる2種以上のフッ化ポリオレフィン系樹脂を併用することもできる。

【0045】フッ化ポリオレフィン系樹脂は、耐火熱可塑性樹脂の燃焼時のメルトフローを、樹脂内で纖維状網目(fibrillar network)の形成と収縮率の増加により減少させ、樹脂の滴下現象を防止する。

【0046】本発明の樹脂組成物の製造に使用されるフッ化樹脂は公知の重合方法、例えば、7～71kg/cm²の圧力と0～200℃の温度、好ましくは20～100℃の条件で、水性媒質中、フリーラジカル形成触媒、例えば過硫酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩等の存在下でテトラフルオロメチレンを重合させることにより製造することができる。

【0047】フッ化ポリオレフィン系樹脂は、エマルジョン状、又は粉末状にて使用することができる。エマルジョン状態のフッ化ポリオレフィン系樹脂を使用すると全体樹脂組成物内での分散性が良好ではあるが、製造工程が複雑となる欠点がある。故に樹脂組成物内に均等に分散し纖維状網目を形成することができる粉末状のものを使用することが好ましい。

【0048】本発明の樹脂組成物の製造に好ましく使用され得るフッ化ポリオレフィン系樹脂は、粒径が0.05～1,000μmであり、比重2.0～2.3g/cm²のテトラフルオロエチレン樹脂である。本発明の樹脂組成物の製造に使用されるフッ化ポリオレフィン樹脂の含量は、基礎樹脂構成成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0.05～5重量部である。

【0049】本発明の熱可塑性樹脂組成物は前記の構成成分外にも各々の用途にしたがい滑剤、離型剤、核剤、帶電防止剤、安定剤、補強材、無機物添加剤、顔料又は

染料等の通常の添加剤を含有することができる。添加される添加剤は基礎樹脂構成成分(A)+(B)+(C)の100重量部に対して0～60重量部、好ましくは10～40重量部の範囲内に使用される。

【0050】本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物を製造する通常の方法によって製造することができる。例えば、本発明の構成成分と他の添加剤等を一時に混合した後、圧出機内にて溶融圧出してペレット形態に製造できる。本発明の組成物は色々な製品の成形に使用され得る。特に高い衝撃強度とストレス・クラック抵抗性が要求される電気、電子製品のハウジング(例えばコンピュータ・ハウジング)の製造に適切である。

【0051】

【実施例】以下、実施例、比較実施例および参考例により本発明を具体的に説明する。然し、本発明の範囲がこれら実施例等によって制限されることはない。なお、以下の実施例等において、各構成成分として次のものを用いた。

【0052】(A) ポリカーボネート樹脂

重量平均分子量(MW)が20,000であるビスフェノール-A形のポリカーボネートを使用した。

【0053】(B) ゴム変性グラフト共重合体

ブタジエンゴムラテックス45重量部、ステレン36重量部、アクリロニトリル14重量部及び脱イオン水150重量部を混合し、これにオレイン酸カリウム1.0重量部、クメンヒドロペルオキシド0.4重量部、メルカプタン系連鎖移動剤0.3重量部を添加し混合した。この混合物を75℃で5時間維持し、ABSグラフト共重合物ラテックスを製造した。生成重合体ラテックスに1%硫酸溶液を添加し、凝固した後、乾燥し、グラフト共重合体樹脂を粉末状態として得た。

【0054】(C) ビニル系共重合体樹脂

ステレン70重量部、アクリロニトリル30重量部及び脱イオン水120重量部の混合物に添加剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.2重量部とトリカルシウムホスフェート0.5重量部を添加した。懸濁重合後、この共重合体を水洗、脱水及び乾燥させることによってSAN共重合体樹脂を製造した。SAN共重合体樹脂は粉末状態のものとして得た。

【0055】(D-1) オリゴマー形磷酸エステル化合物

一般式(I)において平均M値が1.3であるビスフェノール-Aジフェニルホスフェートを使用した。

【0056】(D-2) 单量体形磷酸エステル化合物 (D-2.1) トリフェニルホスフェート(TPP)を使用した。

(D-2.2) 0.5重量%のトリフェニルホスフェート、33.2重量%のジフェニルモノ(t-ブチルフェニル)ホスフェート、49.5重量%のジ(t-ブチルフェニル)モノフェニルホスフェート及び12.5重量%

のトリ(t-ブチルフェニル)ホスフェートで構成されたt-ブチル置換モノホスフェートの混合物を使用した。

【0057】(E) フッ化ポリオレフィン樹脂

米国DuPont社のテフロン(商品名)7AJを使用した。

【0058】参考例1

溶解度指数(Solubility Parameter)の算出: 2つの相異なる成分が相溶性を現わす為には各々の成分の溶解度指数が大差の無い様にならなければならぬ。溶解度指数は一般的に3つに分けられ、各々は次のものを意味する。

【0059】 δ_d = 分散力(dispersion force)による影響

δ_p = 極性力(polar force)による影響

δ_h = 水素結合(hydrogen bonding)による影響

2成分の相溶性は最終的には次の決定要素 $\Delta\delta$ に依り決定され得る。

$$\Delta\delta^2 = (\delta_{d1} - \delta_{d2})_2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})$$

$$_2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})$$

相溶性が優秀である為には $\Delta\delta$ の値が少なくなければならぬ。

【0060】次に、本発明の樹脂組成物の製造に使用される難燃剤等の溶解度指数を“HoflyzerとVan Krevelen”的Group Contribution Theoryにより算出した。この値を表1に示した。

【0061】表1に示した通り、本発明の樹脂組成物の製造に使用される構成成分(D-1)たるビスフェノール-Aジフェニルホスフェートが他の難燃剤よりもポリカーボネート樹脂との相溶性が最も優秀である。故にビスフェノール-Aジフェニルホスフェートを難燃剤に使用したポリカーボネート系樹脂組成物のレゾルシノールジフェニルホスフェートを使用した組成物よりももっと優秀なストレス・クラック抵抗性と機械的物性、即ち優秀な衝撃強度を現わし得ることを期待できる。

【0062】

【表1】

	δ_d	δ_p	δ_h	$\Delta\delta$
(A) ポリカーボネート樹脂	21.79	3.73	7.67	-
(D-1) ビスフェノール-Aジフェニルホスフェート	21.27	5.44	7.26	1.82
レゾルシノールジフェニルホスフェート**	21.50	6.81	8.12	3.14
(D-2.1) トリフェニルホスフェート	20.77	7.84	7.33	4.24
(D-2.2) t-ブチル置換モノホスフェート(N=1)	19.23	6.87	6.34	3.56
(D-2.2) t-ブチル置換モノホスフェート(N=2)	18.31	4.69	5.67	4.08
(D-2.2) t-ブチル置換モノホスフェート(N=3)	17.69	3.91	5.17	4.75

注)

$\Delta\delta$ はポリカーボネート樹脂と難燃剤(D)間との差異を意味する。

** レゾルシノールジフェニルホスフェートは本発明の(D-1)であるビスフェノール-Aジフェニルホスフェートの比較難燃剤として評価した。

【0063】参考例2

難燃剤の安定性:

(1) 難燃剤の揮発性と熱安定性をTGA(Thermal Gravimetric Analysis)を用いて重量減少を測定して評価した。試片を開封されたアルミニウムセルの中に入れ、窒素雰囲気で常温から350℃まで、10℃/分の速度で温度を上昇しながら質量減少を測定し、3つの異なる

温度で測定された重量減少率を表2に示した。表2に示した通りに、本発明の樹脂組成物の製造に使用される構成成分(D-1)のビスフェノール-Aジフェニルホスフェートの揮発性及び熱安定性が他の難燃剤に比べてもっと優秀なことが理解される。

【0064】

【表2】

	250°C	300°C	350°C
(D-1) ビスフェノール-A ジフェニルホスフェート	0.5%	2.2%	6.6%
レソルシノールジフェニル ホスフェート	0.5%	2.5%	10.7%
(D-2.1) トリフェニルホ スフェート	9.2%	56.4%	85.1%

【0065】(2) 各難燃剤の耐加水分解特性を次の通りの方法で測定した: 250gの難燃剤をビーカーにそいだ後、120°C、2気圧の飽和水蒸気圧の下に96時間放置した。残留水分を除去した後、重量の変化と酸価(Asid Value)の変化を測定し、これを表3に示した。表3の結果から、ビスフェノール-Aジフェニルホ

スフェートの場合に試験後に測定した酸価と重量増加がもっとも少なく、これが最も優秀な耐加水分解特性を示すことが確認できる。

【0066】

【表3】

	試験前 酸価 (mgKOH/g)	試験後 酸価 (mgKOH/g)	試験後 重量 (g)	試験後 増加率 (%)
(D-1) ビスフェノール-A ジフェニルホスフェート	3.0	121	258	3.2
レソルシノールジフェニル ホスフェート	0.03	330	292	16.7
(D-2.1) トリフェニルホ スフェート	0.01	215	277	10.8

【0067】前記の表1、2および3の結果から、本発明の構成成分(D-1)のビスフェノール-Aジフェニルホスフェートがポリカーボネート樹脂との相溶性が最も優秀であり、熱安定性及び耐加水分解性も他の難燃剤に比べて一層優れていることが認められた。

【0068】実施例 1 ~ 7

前記構成成分を用いて表4に示す組成の7個の樹脂組成物を製造した。これら組成物の物性も表4に示した。各構成成分(A)~(F)に酸化防止剤と熱安定剤を添加し、通常の混合機で混合し、 $L/D = 3.5$ 、 $\phi = 4.5\text{ mm}$ の二軸圧出機を用いて圧出した。得られた圧出物をペレット形態に製造した後、射出温度250°Cで物性測定用試片を製造した。この試片を23°C、相対湿度50%に40時間放置後、ASTM規格に準拠して物性を測定した。

【0069】ストレス・クラック特性を観察する為に、長方形容器を80°Cの加熱オープン内で24時間放置した後、内面と外面で発生するクラックの数を光学的顕微鏡で測定した。この長方形容器は、40オンス射出機を利用して250°Cの温度で射出し製造したものであり、その長さ、幅、高さ、厚みが各々200mm、200mm、100mm、3mmであった。

【0070】樹脂組成物の熱安定性は200mm × 50mm × 2mm大きさの平板を射出した際、射出物の表面に現われる黒線(black streak)の発現によって判断した。射出温度は260~300°Cの範囲に変化させ、射出圧力と速度も変化させながら評価した。

【0071】

【表4】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A) ポリカーボネート樹脂	6.5	6.7	6.7	6.3	7.8	7.1	7.1
(B) グラフト共重合体	7.7	10.65	10.65	12	9	9	9
(C) ビニル系共重合体	1.5	1.0	1.0	1.5	3	9	9
(D-1) ビスフェノール-A ジフェニルホスフェート	1.2	7	8	1.0	1.0	7.1	5.2
(D-2.1) トリフェニルホス フェート	-	3	2	-	-	-	2.7
(D-2.2) t-ブチル置換モノ ホスフェートの混合物	-	-	-	-	-	3.5	2.7
(E) フッ化ポリオレフィン	0.3	0.35	0.35	0.2	0.2	0.4	0.4
UL 94 (1/16") ⁽¹⁾	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
アイジード衝撃強度 ⁽²⁾ (1/8", kg/cm/cm)	3.3	4.1	4.3	3.7	4.9	4.3	4.2
耐熱度 (VST, °C) ⁽³⁾	97	96	97	93	104	97	94
クラックの数 ⁽⁴⁾	2	4	3	1	2	4	5
クラック全体の 長さ (mm) ⁽⁵⁾	2.1	12.9	9.9	1.2	1.9	11.4	18.1
熱安定性 (黒様) ⁽⁶⁾	○	○	○	○	○	○	○

注)

- (1) UL 94 (1/16") は UL 94 V B により評価する。
- (2) アイジード衝撃強度は ASTM D 256 により評価する。
- (3) 耐熱度は ASTM D 306 により評価する。
- (4) 射出物の表面に発現されたクラックの数を示す。
- (5) 射出物の表面に発現されたクラックの全長を示す。
- (6) 熱安定性 ○= 黒様が観察されない。
 △= 黒様が射出条件によって少々発現される。
 ×= 黒様発現頻度が多い。

【0072】比較実施例 1 ~ 7

比較実施例 1 ~ 7 は実施例 1 ~ 7 と同一樹脂組成物において、難燃剤として使用された (D-1) ビスフェノール-A ジフェニルホスフェートの代わりに、レソルシノールジフェニルホスフェートを添加して試験したものである。その組成と物性測定結果を表 5 に示す。

【表 5】

	比較例							
	1 A	1 B	2	3	4	5	6	7
(A) ポリカーボネート樹脂	6.5	6.5	6.7	6.7	6.3	7.8	7.1	7.1
(B) グラフト共重合体	-	7.7	10.65	10.65	12	9	9	9
(C) ビニル系共重合体	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	3	9	9
レソルシノールジフェニルホ スフェート	-	1.2	7	8	1.0	1.0	7.1	5.2
(D-2.1) トリフェニルホス フェート	1.2	-	3	2	-	-	-	2.7
(D-2.2) t-ブチル置換モノ ホスフェートの混合物	-	-	-	-	-	-	3.5	2.7
(E) フッ化ポリオレフィン	0.3	0.3	0.35	0.35	0.2	0.2	0.4	0.4
UL 94 (1/16") ⁽¹⁾	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
アイジード衝撃強度 ⁽²⁾ (1/8", kg/cm/cm)	1.5	1.3	3.1	3.0	3.4	3.2	3.8	3.6
耐熱度 (VST, °C) ⁽³⁾	85	93	92	93	89	100	94	92
クラックの数 ⁽⁴⁾	3.6	6	8	7	5	8	7	10
クラック全体の長さ (mm) ⁽⁵⁾	115.7	20.9	33.7	27.8	18.6	23.4	30.8	40.4
熱安定性 (黒様) ⁽⁶⁾	○	×	×	×	×	×	×	△

注)

- (1) UL 94 (1/16") は UL 94 V B により評価する。
- (2) アイジード衝撃強度は ASTM D 256 により評価する。
- (3) 耐熱度は ASTM D 306 により評価する。
- (4) 射出物の表面に発現されたクラックの数を示す。
- (5) 射出物の表面に発現されたクラックの全長を示す。
- (6) 熱安定性 ○= 黒様が観察されない。
 △= 黒様が射出条件によって少々発現される。
 ×= 黒様発現頻度が多い。

* レソルシノールジフェニルホスファイトは、(D-1) の難燃剤であるビスフェノール-A ジホスファイトとの比較として用いた。

【0073】表 4 と 5 の結果から、ビスフェノール-A から誘導されたオリゴマー形磷酸エステル系難燃剤を使用した場合は、レソルシノール誘導オリゴマー形磷酸エステル難燃剤又はトリフェニルホスフェート難燃剤を使用した時よりも高い衝撃強度、耐熱度、極めて高いストレス・クラック抵抗性、熱安定性を示す。これはビスフ

ェノール-A ジホスフェート難燃剤が他の難燃剤に比べて非常に優秀な安定性を示した結果およびビスフェノール-A ジホスフェートとポリカーボネート樹脂との溶解度指数差異 ($\Delta \delta$) が、他の難燃剤とポリカーボネートとの差異に比べて少ない結果と一致する。

以上

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号
C 0 8 L 35/00
51/04

F I
C 0 8 L 35/00
51/04

「マークド」(参考)

(72) 発明者 張 ▲福▼男
大韓民國ソウル市松坡區梧今洞165番地
象牙アパート 6-1101

F ターム(参考) 4J002 BC043 BC083 BC093 BD145
BD155 BD165 BG043 BG053
BG103 BG113 BH003 BN062
BN122 BN142 BN162 CG011
CP172 CQ014 DA017 DL007
EW046 FA047 FD017 FD027
FD047 FD067 FD077 FD097
FD107 FD134 FD135 FD136
FD167 FD177

Answer 1:

Bibliographic Information

Fire-resistant polycarbonate/rubber-reinforced resins with good moldability, mechanical and antidripping properties.

Nanba, Noritsugu; Takemoto, Yoshihiro; Ueda, Eiji. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1997), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 09100405 A 19970415 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 95-259691 19951006. Priority: CAN 127:35011 AN 1997:399533 CAPLUS (Copyright (C) 2008 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 09100405	A	19970415	JP 1995-259691	19951006

Priority Application

JP 1995-259691 19951006

Abstract

The compns. comprise polycarbonate resins, rubber-reinforced resins, phosphate ester fireproofing agents, and monomers or oligomers contg. phenolic OH group. A compn. contained polycarbonate 70, ABS 30, triphenol phosphate 15, bisphenol A, and PTFE 0.2 part and exhibited UL94 burning resistance V-0 and Izod impact value 58 kg-cm/cm.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-100405

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 69/00	L P P		C 08 L 69/00	L P P
C 08 K 5/13	KK J		C 08 K 5/13	KK J
5/523	KK M		5/523	KK M
C 08 L 51/04	L K Y		C 08 L 51/04	L K Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-259691	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成7年(1995)10月6日	(72)発明者	幾波 仙洞 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	竹本 欣弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	上田 英二 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 燃焼時の滴下防止機能が高く、従って、樹脂の難燃化に卓越した効果を示し、しかも機械的物性および成形加工性に優れたポリカーボネートとABS樹脂等のゴム強化難燃性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート系樹脂、(B) ABS樹脂等のゴム強化樹脂、(C) リン酸エステル系難燃剤および(D) フェノール性OH基含有重合性物質の单量体及びオリゴマーからなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート系樹脂95～5重量部と(B) ゴム状重合体に、該ゴム状重合体とグラフト共重合可能な1種以上のビニル化合物をグラフト重合して得られるグラフト重合体を含むゴム強化樹脂組成物5～95重量部の、(A)と(B)の合計100重量部、(C) リン酸エステル系難燃剤0.1～40重量部および(D) フェノール性OH基含有重合性物質の単量体及び／またはオリゴマー0.01～5重量部、からなる難燃性樹脂組成物

【請求項2】 (A) ポリカーボネート系樹脂95～50重量部と(B) ゴム状重合体に、該ゴム状重合体とグラフト共重合可能な1種以上のビニル化合物をグラフト重合して得られるグラフト重合体を含むゴム強化樹脂組成物5～50重量部である請求項1記載の組成物

【請求項3】 (C) リン酸エステル系難燃剤が2～30重量部である請求項1または2記載の組成物

【請求項4】 (D) フェノール性OH基含有重合性物質の単量体及び／またはオリゴマー0.3～3重量部である請求項1、2または3記載の組成物

【請求項5】 (C) リン酸エステル系難燃剤がモノリン酸エステルである請求項1、2、3または4記載の組成物

【請求項6】 (C) リン酸エステル系難燃剤が縮合リン酸エステルである請求項1、2、3、4または5記載の組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】難燃化規制の強化に伴い、樹脂の難燃化技術は各分野で重要な技術となってきており特に、コンピューターやワープロ、複写機などのOA分野や、テレビ、ゲーム機などの一般家電製品分野で欠くことのできない特性の一つとなりつつある。そこで、様々な難燃剤を添加して、樹脂に難燃性を付与する方法が数多く開示されている。例えば、特開昭48-85642号公報、特公昭60-42256号公報に記載の樹脂組成物は赤リン、米国特許第4107232号明細書、特公昭62-58629号公報、特公平1-60181号公報記載の樹脂組成物ではハログン系難燃剤を、特開昭61-62556号公報、特公平6-45747号公報、特開平2-115262号公報、特開平7-11118号公報、特開平7-11119号公報、特開平7-26093号公報記載の樹脂組成物ではリン酸エステル系難燃剤を、難燃化の目的で添加しており効果を上げている。しかし、これらの方法では、必要な難燃性を得るためにには、難燃剤を大量に配合する必要がある。その結果、機械的特性を低下させたり、成形加工時の難燃剤成分のし

み出しなどの欠点をもつて、経済的に不利である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、燃焼時の滴下防止機能が高く、従って、樹脂の難燃化に卓越した効果を示し、しかも機械的物性および成形加工性に優れた難燃性樹脂を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題の解決のため鋭意検討の結果、フェノール類を熱可塑性樹脂に微量に配合したときに、燃焼時の滴下防止効果が高く、難燃化が効果的に発現することを発見した。少量の配合によってこの特性が得られるため、他の特性を犠牲にすることなく難燃性、機械的物性および成形加工性のバランスが特に優れることを見だし本発明に至った。

【0005】本発明によれば、難燃剤と共にフェノール類を少量配合しただけで十分な難燃化効果があるため、機械的強度や耐光性の低下を最小限に押さえることが可能である。即ち、本発明は、(A) ポリカーボネート系樹脂95～5重量部と(B) ゴム状重合体に、該ゴム状重合体とグラフト共重合可能な1種以上のビニル化合物をグラフト重合して得られるグラフト重合体を含むゴム強化樹脂組成物5～95重量部の、(A)と(B)の合計100重量部、(C) リン酸エ斯特ル系難燃剤0.1～40重量部および(D) フェノール性OH基含有重合性物質の単量体及び／またはオリゴマー0.01～5重量部からなる難燃性樹脂組成物である。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリカーボネート樹脂(A)は、通常公知のものが用いられる。即ち、2価フェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステルの反応により製造される。2価フェノールとしては、ビスフェノール類が好ましく、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物は、例えば、ハイドロキノン、4,4ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物である。これらの2価フェノールのホモポリマーまたは2種以上のコポリマーあるいはこれらのブレンド品であってもよい。

【0007】本発明におけるゴム強化樹脂組成物(B)は、ゴム状重合体にグラフト重合可能なビニル化合物をグラフト重合させて得ることができるが、この重合過程において同時に重合されるビニル重合体が含まれてもかまわない。また、ビニル重合体を同時または別に重合して配合してもよい。本発明に使用するゴム状重合体とし

ては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、ブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体などの共役ジエン系ゴム、エチレンープロピレンゴム、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴムなどであるが、好ましくは共役ジエン系ゴムのポリブタジエンとブタジエンースチレン共重合体およびブタジエンーアクリロニトリル共重合体である。また、これらは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0008】ゴム強化樹脂組成物中のゴム状重合体の含有量は5～60重量%で、好ましくは10～50重量%である。この範囲であれば、衝撃性と成形加工時の流動性や光沢の点でより好ましいものとなる。ゴム強化樹脂組成物中のゴム状重合体の好ましい粒子径については、マトリックスになるビニル重合体の種類により異なるため特に限定されないが、耐衝撃性と光沢の観点から、例えばABS樹脂の場合、粒子径が150～600nmで、好ましくは200～500nm、さらに好ましくは250～450nmである。

【0009】本発明に用いるゴム状重合体粒子にグラフト重合可能なビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有化合物があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートである。

【0010】これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ゴム強化熱可塑性樹脂(B)に含むことのできるビニル重合体とは、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート

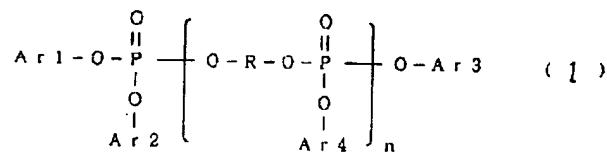
トなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系化合物、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有化合物があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートからなる重合体である。

【0011】これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせたり、共重合して用いることができる。グラフト共重合体における、ゴム質重合体に対するグラフト成分と未グラフト成分の割合は具体的には重合によって生成した重合体をアセトンに溶解し、不溶分を遠心分離機によって分離除去することによって測定することができる。アセトンに溶解する成分は、重合反応した共重合体のうちグラフト反応しなかった成分(非グラフト重合体)であり、アセトン不溶分からゴム質重合体の量を差し引いた値がグラフト成分の値として定義される。本発明において、(A)ポリカーボネート系樹脂と(B)ゴム強化樹脂組成物はそれぞれ95～5重量部と5～95重量部の、(A)と(B)の合計100重量部が用いられ、好ましくは、95～50重量部と5～50重量部が用いられる。

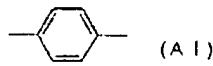
【0012】本発明の組成物中におけるリン酸エステル系難燃剤(C)は、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステルやこれらを各種置換基で変成した化合物がある。好ましくは結合リン酸エステル系難燃剤であり一般式

【0013】

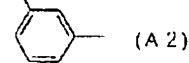
【化1】



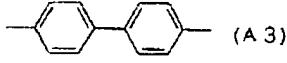
式中、Rは下記式A1～A4より選ばれる基



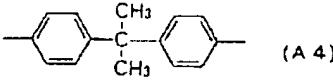
(A 1)



(A 2)



(A 3)

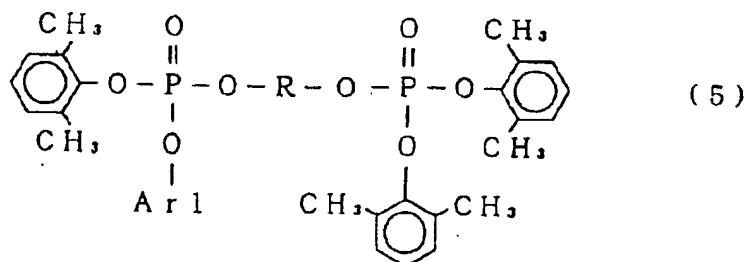
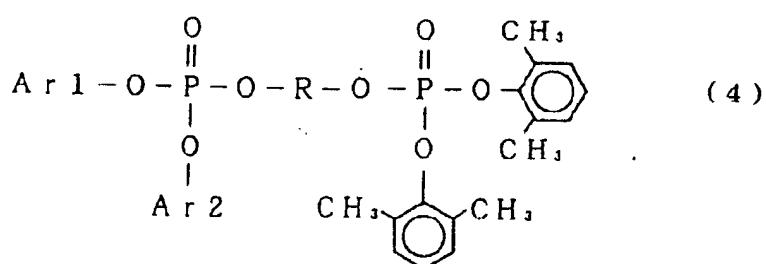
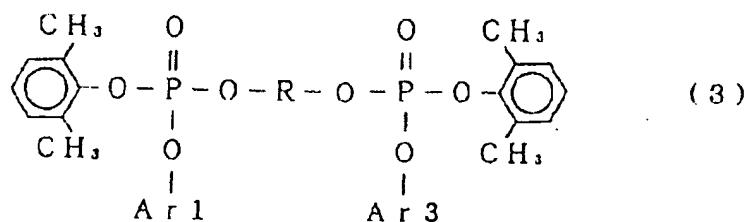
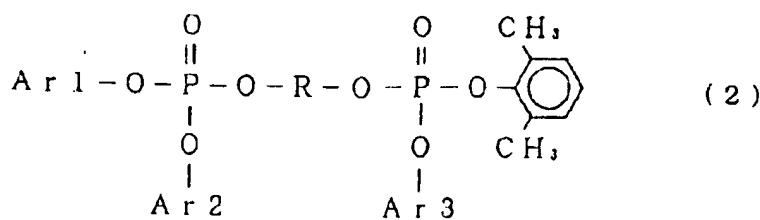


(A 4)

【0014】 (式中、nは1～10の正数であり、Ar1～Ar4は各々独立に、フェニル基、トリル基またはキシリル基である。また、nが2以上の場合、複数あるAr4は各々同一でも異なってもよい。) で表され、さ
らに好ましくは、

【0015】

【化2】



【0016】(式中、A_r1～A_r3は各々同一または異なるており、フェニル基、トリル基、または、2, 6-キシリル基以外のキシリル基であり、R=A₄である。)で表されるリン酸エステル化合物であり、このリン酸エステル化合物は難燃化効果、および、耐熱性が特によい。これらは単独または2種類以上を併用して用いることができる。難燃剤の配合量は、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.1～40重量部であることが必要である。0.1重量部未満では必要な難燃効果が発揮されない。40重量部を超えると樹脂の機械的強度を低下させる。好ましくは0.5～30重量部の範

囲であり、特に好ましい範囲としては2~30重量部である。

【0017】本発明に用いられるフェノール類(D)とは、1価フェノールでも多価フェノールでもよく、例えば、フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール、ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン、テトラメチルビスフェノールA、ナフトール、ピナフトール、アントロール、アントラヒドロキノン、クレゾール、キシレノール、チモール、カルバクロール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと

記す) また、ビスフェノールAの一部または全部を他の2価フェノール化合物で置換したもの、4, 4ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物、等がある。また、これらを単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。また、フェノール性OH基を持つ、分子量5000程度までのオリゴマーもよい。

【0018】好ましくはビスフェノールA、あるいは、ビスフェノールAの置換体である。フェノール類(D)の含有量は、ポリカーボネート系樹脂(A)とゴム強化樹脂(B)の合計を100重量部とした時0.01~5重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは、0.1~4重量部、さらに好ましくは、0.3~3重量部である。0.01重量部未満の場合は、難燃効果が不十分であり、高い難燃性が得られない、5重量部を超えると樹脂の耐光性、機械的強度、及び耐熱性が低下し、成形加工時のMDの発生を招く。

【0019】本発明の樹脂組成物には、樹脂の改質を行う目的で、必要に応じて通常の添加剤、すなわち、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化チタン、表面改質剤、分散剤、可塑剤、安定剤などを添加することができる。また、滴下防止剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、シリコン樹脂、ガラス繊維、カーボン繊維等の添加も有効である。本発明における樹脂組成物の製造方法については、特に限定されず、通常の方法、例えば、押出混練によるマルチプレンド等により製造することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。(以下「部」というのは「重量部」を意味するものとする。)

(ポリカーボネート樹脂PC-1) 重量平均分子量24,500のポリカーボネート樹脂

(ゴム強化樹脂R-1)

ブタジエン成分	10重量%
ステレン成分	66重量%
アクリロニトリル成分	24重量%
からなるABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン樹脂)	

(ゴム強化樹脂R-2)

ブチルアクリレートゴム成分	20重量%
アクリロニトリル成分	24重量%
ステレン成分	56重量%
からなるAAS樹脂(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-ステレン樹脂)	

【0021】(ゴム強化樹脂R-3)

ブタジエン成分	20重量%
アクリロニトリル成分	18重量%
ステレン成分	50重量%

N-フェニルマレイミド成分 12重量%

からなるゴム強化樹脂

(難燃剤FR-1)

トリフェニルホスフェート

(難燃剤FR-2) 明細書記載の式(1)で表され、R=A4、nの平均値が1.5であり、Ar1~Ar4がフェニル基である難燃剤。

【0022】(難燃剤FR-3) 以下の方法で合成した、式(2)を主成分とする縮合リン酸エステル系難燃剤。ビスフェノールA114g(0.5モル)、オキシ塩化リン154g(1.0モル)、及び無水塩化マグネシウム1.4g(0.015モル)を攪拌機・還流管付きの500mI四つ口フラスコに仕込み、窒素気流下70~140℃にて4時間反応させた。反応終了後、反応温度を維持しつつ、フラスコを真空ポンプにて200mmHg以下に減圧し、未反応のオキシ塩化リンをトラップにて回収した。ついでフラスコを室温まで冷却し、2,6キシレノール61g(0.5モル)、及び無水塩化アルミニウム2.0g(0.015モル)を加え、100~150℃に加熱して4時間反応させた。ついでフラスコを室温まで冷却し、フェノール141g(1.5モル)を加え、100~150℃に加熱して4時間保持し、反応を完結させた。そのままの温度で1mmHgまで減圧し、未反応のフェノール類を溜去した。反応時に発生する塩化水素ガスは水酸化ナトリウム水溶液にて捕集し、中和滴定によりその発生量を測定して反応の進行をモニターした。生成した粗リン酸エステルを蒸留水で洗浄した後、濾紙(アドバンテック社製#131)により固形分を除去した。真空乾燥して淡黄色透明な精製物を得た。

【0023】GPC測定(島津製LC-10A、カラム:東ソーTSKgel ODS-80T、溶媒:メタノール/水 90/10)の結果、式(2)成分の純度は63重量%であった。

(難燃剤FR-4) 以下の方法で合成した、式(3)を主成分とするリン酸エステル系難燃剤。第1反応工程でオキシ塩化リン192g(1.25モル)、第2反応工程で、2,6-キシレノール122g(1.0モル)、第3反応工程で、フェノール94(1.0モル)を用いる以外は難燃剤FR-4と同じ方法で、淡黄色透明な精製物を得た。GPC測定(島津製LC-10A、カラム:東ソーTSKgel ODS-80T、溶媒:メタノール/水 90/10)の結果、式(3)成分の純度は75重量%であった。

(滴下防止剤)-PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)

平均粒子径(ASTM-D1457に準拠して測定)が500μm、融点(JIS-K6891に準拠して測定)が327℃であるもの。

【0024】

【実施例1~12、比較例1~12】以上のように調製

した樹脂を表に掲げる組成（単位は重量部）でブレンドし、シリンダー温度が230℃に設定された2軸押出機（ZSK-25、W&P社製）で混練造粒した後、射出成形機（シリンダー温度250℃、金型温度65℃、FAS-100B、ファナック社製）を用いて物性測定用試験片と燃焼試験用試験片を得た。表に得られた試験片を用いて評価を行った結果を掲げる。難燃性は、UL94規格垂直燃焼試験（厚み1/16インチ）に基づく測

定である。アイソット衝撃値はASTM D256に基づく測定であり、試験片厚さは、1/8インチでノッチ付きである。（単位はkg·cm/cm）

メルトフローレートは、JIS K7210に基づき測定した。測定条件は240℃、10kg荷重で単位はg/10minである。

【0025】

【表1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
ポリカーボネート樹脂 PC-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ゴム強化樹脂 R-1 R-2 R-3	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
難燃剤 FR-1 FR-2 FR-3 FR-4	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ビスフェノールA											10	10
滴下防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性（UL-94）	V-2	V-2	V-2									
Izod衝撃値(1/8") MFR	59 78	51 45	58 44	57 44	60 70	54 43	59 41	65 68	61 40	66 40	26 207	49 156

【0026】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ポリカーボネート樹脂 PC-1	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ゴム強化樹脂 R-1 R-2 R-3	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
難燃剤 FR-1 FR-2 FR-3 FR-4	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ビスフェノールA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滴下防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性（UL-94）	V-0	V-0	V-0									
Izod衝撃値(1/8") MFR	58 89	50 56	58 51	57 50	59 86	52 54	57 53	57 53	64 80	60 50	66 51	64 52

【0027】以上に示す通り、本発明の樹脂は、優れた難燃性、機械的物性、および成形加工性に優れることは実施例から明らかである。

【0028】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂は、優れた難燃性、機械的物性、および成形加工性を持ち難燃樹脂として優れた特性を有する。